

## Hydroxy-17 $\beta$ Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3 Méthoxy-11

PAR JEAN DELETTRE, JEAN-PAUL MORNON ET GENEVIÈVE LEPICARD

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, Tour 16, 4 Place Jussieu,  
75230 Paris Cedex 05, France*

(Reçu le 6 février 1975, accepté le 28 février 1975)

$C_{21}H_{26}O_3$ , monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $a=10.19$ ,  $b=18.31$ ,  $c=9.82$  Å,  $\beta=99.8^\circ$ ,  $Z=4$ . The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement converged at  $R=0.064$  for 3345 collected reflexions with identical weights. The molecules are linked by hydrogen bonds.

Cette étude termine la première partie d'un travail consacré à la détermination structurale de cinq stéroïdes possédant des propriétés progestomimé-

tiques (Mornon, Lepicard & Delettré, 1974; Lepicard, Delettré & Mornon, 1973, 1974; Delettré, Mornon & Lepicard, 1975). Les mesures ont été effectuées sur

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) avec déviations standard

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{eq}$
C(1A)	6931 (6)	4368 (4)	12084 (5)	124 (7)	32 (2)	86 (6)	10 (3)	15 (5)	-2 (3)	4,2
C(2A)	8254 (6)	3981 (4)	12467 (6)	134 (7)	31 (2)	120 (7)	4 (3)	-19 (6)	5 (3)	4,7
C(3A)	8274 (5)	3237 (4)	11825 (6)	90 (6)	33 (2)	130 (7)	3 (3)	32 (5)	9 (3)	4,3
C(4A)	7411 (5)	3131 (4)	10519 (6)	113 (6)	30 (2)	120 (7)	7 (3)	45 (5)	-2 (3)	4,3
C(5A)	6587 (5)	3652 (4)	9878 (5)	106 (6)	28 (2)	95 (6)	0 (3)	36 (5)	1 (3)	3,9
C(6A)	5732 (6)	3529 (4)	8484 (6)	157 (8)	28 (2)	101 (7)	6 (3)	22 (6)	-8 (3)	4,6
C(7A)	5834 (7)	4210 (4)	7595 (5)	174 (9)	29 (2)	82 (6)	8 (3)	17 (6)	-6 (3)	4,7
C(8A)	5309 (5)	4882 (4)	8258 (5)	102 (6)	26 (2)	78 (5)	4 (3)	12 (4)	-4 (3)	3,5
C(9A)	5892 (5)	4938 (4)	9798 (5)	81 (5)	29 (2)	79 (5)	-1 (2)	18 (4)	-4 (3)	3,4
C(10A)	6460 (5)	4368 (4)	10536 (5)	79 (5)	29 (2)	88 (5)	1 (3)	18 (4)	0 (3)	3,4
C(11A)	5750 (4)	5667 (4)	10512 (4)	85 (5)	27 (2)	74 (5)	-1 (3)	15 (4)	-2 (3)	3,3
C(12A)	5858 (5)	6344 (4)	9613 (5)	91 (5)	27 (2)	79 (5)	-3 (2)	16 (4)	-3 (2)	3,4
C(13A)	5134 (5)	6270 (0)	8122 (5)	79 (5)	27 (2)	79 (5)	1 (2)	11 (4)	2 (2)	3,2
C(14A)	5631 (5)	5570 (4)	7516 (4)	97 (5)	29 (2)	67 (5)	2 (3)	7 (4)	-2 (3)	3,4
C(15A)	5091 (6)	5629 (4)	5947 (5)	132 (7)	35 (2)	76 (5)	0 (3)	3 (5)	-3 (3)	4,3
C(16A)	5043 (6)	6468 (4)	5665 (5)	131 (7)	37 (2)	77 (6)	-2 (3)	-4 (5)	4 (3)	4,4
C(17A)	5492 (5)	6846 (4)	7090 (5)	94 (6)	30 (2)	88 (6)	1 (3)	8 (4)	5 (3)	3,7
C(18A)	6957 (6)	6984 (4)	7309 (5)	124 (7)	34 (2)	78 (5)	-3 (3)	19 (5)	10 (3)	4,2
C(19A)	8086 (5)	7125 (4)	7441 (6)	97 (6)	47 (3)	108 (7)	-9 (3)	25 (5)	14 (3)	4,7
C(20A)	3608 (5)	6276 (4)	8052 (6)	77 (5)	36 (2)	123 (7)	-2 (3)	17 (3)	0 (3)	4,2
C(21A)	4350 (7)	6132 (5)	12030 (7)	166 (9)	46 (3)	150 (9)	-3 (4)	75 (7)	-19 (4)	6,1
O(1A)	9050 (4)	2765 (3)	12362 (4)	109 (4)	37 (2)	154 (6)	17 (2)	19 (4)	11 (2)	5,0
O(2A)	4814 (4)	7525 (3)	7099 (4)	119 (4)	30 (1)	119 (5)	3 (2)	-7 (4)	6 (2)	4,4
O(3A)	4495 (3)	5625 (3)	11001 (3)	103 (4)	30 (1)	101 (4)	-4 (2)	40 (3)	-7 (2)	4,0
C(1B)	8004 (6)	9417 (4)	6754 (5)	126 (7)	36 (2)	97 (6)	-12 (3)	32 (5)	-7 (3)	4,5
C(2B)	6718 (6)	9158 (4)	7192 (6)	119 (7)	38 (2)	109 (7)	-10 (3)	9 (5)	-7 (3)	4,6
C(3B)	6924 (5)	8920 (4)	8679 (6)	103 (6)	33 (2)	111 (6)	6 (3)	38 (5)	3 (3)	4,2
C(4B)	7936 (6)	9326 (4)	9609 (5)	115 (6)	38 (2)	84 (6)	2 (3)	21 (5)	10 (3)	4,3
C(5B)	8735 (5)	9823 (4)	9209 (5)	105 (6)	31 (2)	87 (6)	6 (3)	14 (5)	7 (3)	3,9
C(6B)	9709 (6)	10249 (4)	10231 (5)	151 (8)	43 (2)	81 (6)	-15 (4)	-9 (5)	15 (3)	4,9
C(7B)	9676 (6)	11049 (4)	9810 (5)	175 (9)	38 (2)	70 (6)	-28 (4)	10 (5)	-5 (3)	4,9
C(8B)	10093 (5)	11125 (4)	8381 (5)	107 (6)	31 (2)	69 (5)	-7 (3)	10 (4)	0 (3)	3,7
C(9B)	9357 (5)	10568 (4)	7347 (4)	88 (5)	30 (2)	72 (5)	3 (3)	12 (4)	1 (3)	3,4
C(10B)	8717 (5)	10000 (4)	7733 (5)	81 (5)	30 (2)	87 (5)	6 (2)	16 (4)	-2 (3)	3,5
C(11B)	9494 (5)	10686 (4)	5831 (5)	129 (6)	29 (2)	77 (5)	-3 (3)	21 (5)	2 (3)	4,0
C(12B)	9393 (5)	11489 (4)	5361 (5)	112 (6)	29 (2)	70 (5)	-1 (3)	9 (4)	1 (2)	3,7
C(13B)	10211 (5)	12011 (4)	6392 (5)	94 (5)	27 (2)	84 (5)	-2 (3)	13 (4)	3 (3)	3,5
C(14B)	9789 (5)	11888 (4)	7819 (5)	93 (5)	29 (2)	78 (5)	-7 (3)	15 (4)	-6 (3)	3,5
C(15B)	10415 (5)	12548 (4)	8683 (5)	115 (6)	35 (2)	98 (6)	-10 (3)	5 (5)	-11 (3)	4,3
C(16B)	10395 (6)	13171 (4)	7617 (6)	137 (7)	33 (2)	114 (7)	-9 (3)	-15 (6)	-7 (3)	4,7
C(17B)	9867 (5)	12840 (4)	6178 (5)	103 (6)	26 (2)	103 (6)	-1 (3)	5 (5)	0 (3)	3,9
C(18B)	8399 (5)	12944 (4)	5810 (5)	114 (6)	27 (2)	100 (6)	5 (3)	7 (5)	-3 (3)	4,0
C(19B)	7274 (6)	13033 (4)	5457 (6)	126 (7)	37 (2)	140 (8)	12 (3)	1 (6)	-9 (4)	5,1
C(20B)	11712 (5)	11915 (4)	6437 (5)	93 (6)	40 (2)	107 (6)	1 (3)	24 (5)	10 (3)	4,4
C(21B)	10853 (10)	10152 (5)	4319 (8)	334 (17)	45 (3)	171 (11)	22 (6)	143 (11)	-4 (5)	8,6
O(1B)	6240 (4)	8453 (3)	9096 (4)	133 (5)	36 (1)	130 (5)	-14 (2)	45 (4)	1 (2)	5,0
O(2B)	10494 (4)	13181 (3)	5175 (4)	138 (5)	34 (1)	122 (5)	-14 (2)	10 (4)	14 (2)	4,9
O(3B)	10740 (4)	10353 (3)	5703 (4)	176 (6)	34 (1)	111 (5)	20 (2)	66 (4)	4 (2)	5,3

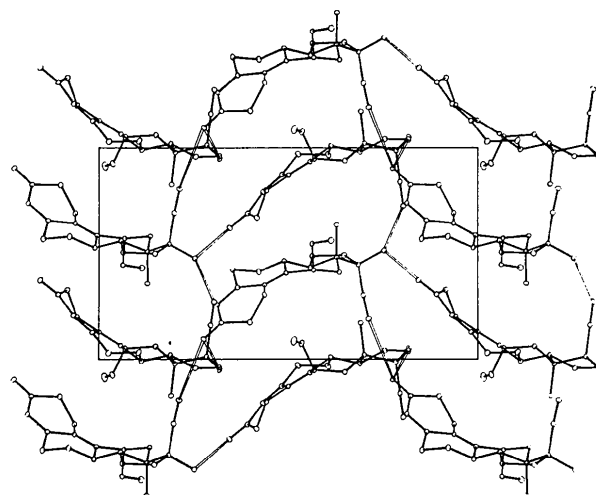
Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
H(1A)	7660 (63)	2799 (39)	10046 (65)	2,4 (1,5)
H(2A)	4643 (65)	3424 (40)	8580 (68)	1,7 (1,5)
H(3A)	6018 (63)	3137 (40)	8054 (66)	0,3 (1,5)
H(4A)	6943 (67)	4277 (40)	7459 (68)	4,5 (1,6)
H(5A)	5414 (66)	4084 (39)	6708 (67)	2,5 (1,6)
H(6A)	4122 (66)	4747 (42)	8227 (69)	3,1 (1,6)
H(7A)	6836 (65)	5582 (41)	7605 (66)	2,6 (1,5)
H(8A)	4112 (66)	5463 (40)	5739 (65)	3,1 (1,5)
H(9A)	5841 (65)	5368 (40)	5365 (66)	4,2 (1,5)
H(10A)	5881 (67)	6660 (39)	5041 (68)	5,9 (1,6)
H(11A)	3963 (68)	6614 (39)	5329 (69)	3,6 (1,6)
H(12A)	8479 (65)	3851 (38)	13368 (68)	1,0 (1,6)
H(13A)	9068 (66)	4296 (42)	11946 (72)	1,1 (0,0)
H(14A)	2908 (66)	6196 (42)	7106 (72)	1,1 (1,6)
H(15A)	3161 (67)	6708 (41)	8383 (69)	2,6 (1,6)
H(16A)	3140 (68)	5961 (41)	8416 (74)	3,2 (1,6)
H(17A)	7059 (64)	6484 (38)	9705 (67)	1,6 (1,6)
H(18A)	5701 (63)	6741 (41)	10101 (69)	1,0 (1,6)
H(19A)	6507 (65)	5714 (39)	11487 (68)	1,0 (1,5)
H(20A)	6835 (66)	4914 (40)	12622 (69)	2,3 (1,5)
H(21A)	8853 (66)	7211 (40)	7558 (68)	1,5 (1,6)
H(22A)	5116 (63)	7705 (39)	7581 (67)	1,2 (1,5)
H(23A)	6215 (69)	4149 (39)	12581 (69)	2,3 (1,6)
H(24A)	3273 (68)	5982 (41)	12316 (70)	2,7 (1,6)
H(25A)	4973 (69)	6241 (41)	12580 (71)	5,2 (1,6)
H(26A)	4217 (72)	6411 (41)	11832 (72)	4,4 (1,6)
H(1B)	7937 (67)	9274 (39)	10448 (67)	1,7 (1,5)
H(2B)	9347 (67)	10190 (39)	11158 (68)	4,8 (1,5)
H(3B)	10709 (65)	10036 (39)	10255 (70)	4,1 (1,5)
H(4B)	8486 (64)	11261 (40)	9832 (67)	3,1 (1,5)
H(5B)	10240 (65)	11317 (38)	10492 (67)	3,3 (1,6)
H(6B)	11226 (63)	10958 (41)	8498 (67)	1,0 (1,6)
H(7B)	8728 (66)	12053 (39)	7690 (69)	1,0 (1,6)
H(8B)	9961 (64)	12685 (38)	9492 (66)	3,2 (1,5)
H(9B)	11252 (66)	12418 (39)	9002 (68)	0,6 (1,5)
H(10B)	9929 (65)	13561 (39)	7855 (67)	1,6 (1,6)
H(11B)	11385 (66)	13285 (41)	7581 (67)	3,9 (1,5)
H(12B)	5994 (66)	9599 (39)	7154 (67)	2,6 (1,6)
H(13B)	6499 (66)	8855 (40)	6668 (68)	2,1 (1,5)
H(14B)	12056 (64)	11958 (38)	5730 (68)	4,1 (1,6)
H(15B)	12323 (67)	12257 (40)	6949 (72)	2,7 (1,6)
H(16B)	12095 (67)	11433 (40)	6719 (68)	3,9 (1,6)
H(17B)	8204 (68)	11582 (39)	5194 (69)	3,5 (1,6)
H(18B)	9496 (66)	11569 (37)	4440 (67)	5,0 (1,6)
H(19B)	8589 (64)	10394 (42)	5154 (67)	2,1 (1,5)
H(20B)	7806 (64)	9511 (38)	5831 (66)	0,9 (1,6)
H(21B)	6593 (63)	13065 (39)	5112 (65)	2,2 (1,5)
H(22B)	10239 (64)	13178 (40)	4541 (64)	2,0 (1,6)
H(23B)	8758 (67)	9010 (26)	6799 (46)	0,9 (1,6)
H(24B)	11838 (67)	9866 (40)	4211 (67)	7,8 (1,5)
H(25B)	10074 (66)	9924 (41)	4037 (67)	5,8 (1,5)
H(26B)	10880 (65)	10493 (41)	4135 (65)	7,4 (1,5)

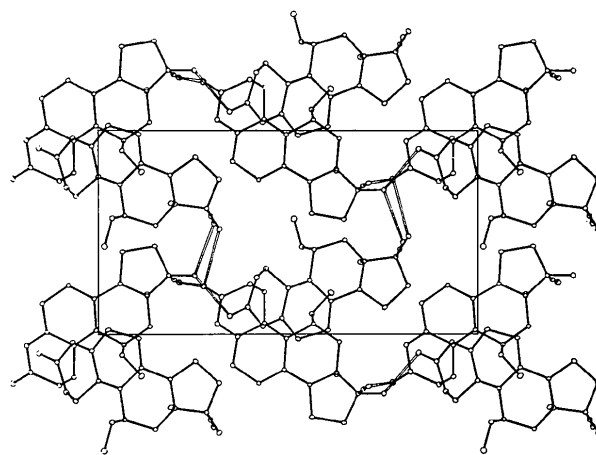
diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Cu K $\alpha$ . Seules les intensités des réflexions ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle  $\theta$ .

La structure de ce composé a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN*. Une première série de travaux a conduit, après plusieurs tentatives d'obtention d'une 'convergence' acceptable, à prendre en compte 128 solutions pour lesquelles la valeur de ABSFOM était comprise entre 1,02 et 1,45. Aucune des solutions probables (une vingtaine sélectionnées à l'aide des critères habituels) ne conduisait à un résultat satisfaisant. L'introduction des 'magic integers' (White

& Woolfson, 1975) ne devait, d'autre part, apporter aucune indication supplémentaire, la solution la plus probable était identique à l'une des solutions sélectionnées ci-dessus. Dans un deuxième temps l'utilisation de paramètres équatoriaux a permis de réduire à 32 le nombre de solutions d'ABSFOM compris, cette fois, entre 0,68 et 1,45. De nouveau aucune solution ne permettait une identification aisée des deux molécules indépendantes. Toutefois l'une de ces solutions a pu servir de point de départ à une série de processus *REFINE* effectuée à partir de 18 pics de densité électronique. A la suite de ce travail 33 des 48 atomes recherchés étaient localisés. Il est à remarquer que la disparité des amplitudes des pics dans les diverses transformées de Fourier *MULTAN* et *REFINE* était particulièrement forte (rapport 2,5 entre le pic le plus intense et le quatrième). Les molécules ont ensuite été complétées par séries de Fourier classiques. L'affinement par moindres carrés, des paramètres de position



(a)



(b)

Fig. 1. Projections de la structure: (a) selon l'axe *c*, (b) selon l'axe *a*.

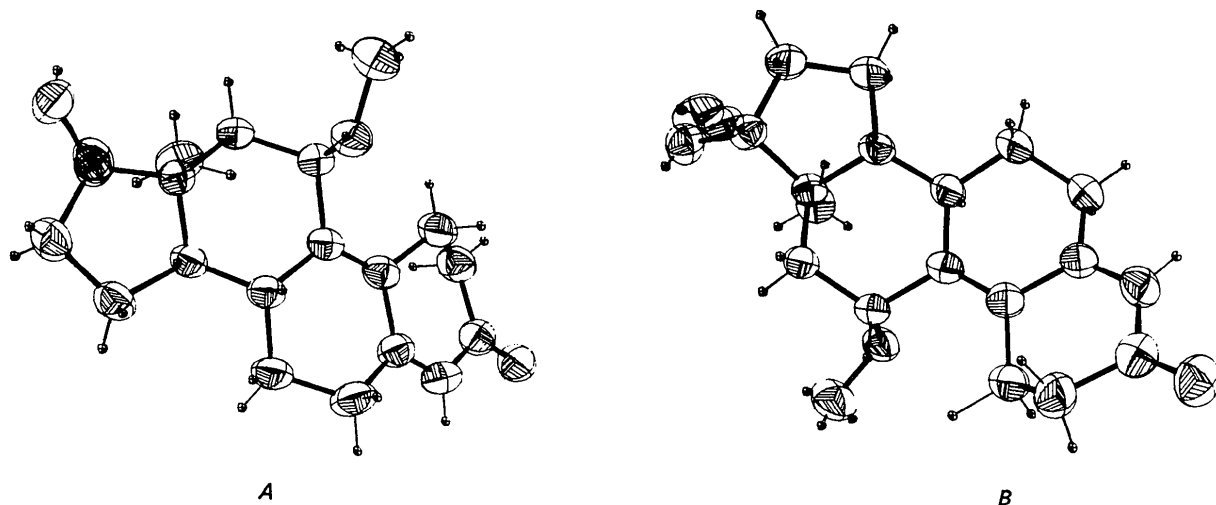


Fig. 2. Ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité pour la molécule *A* et la molécule *B*.

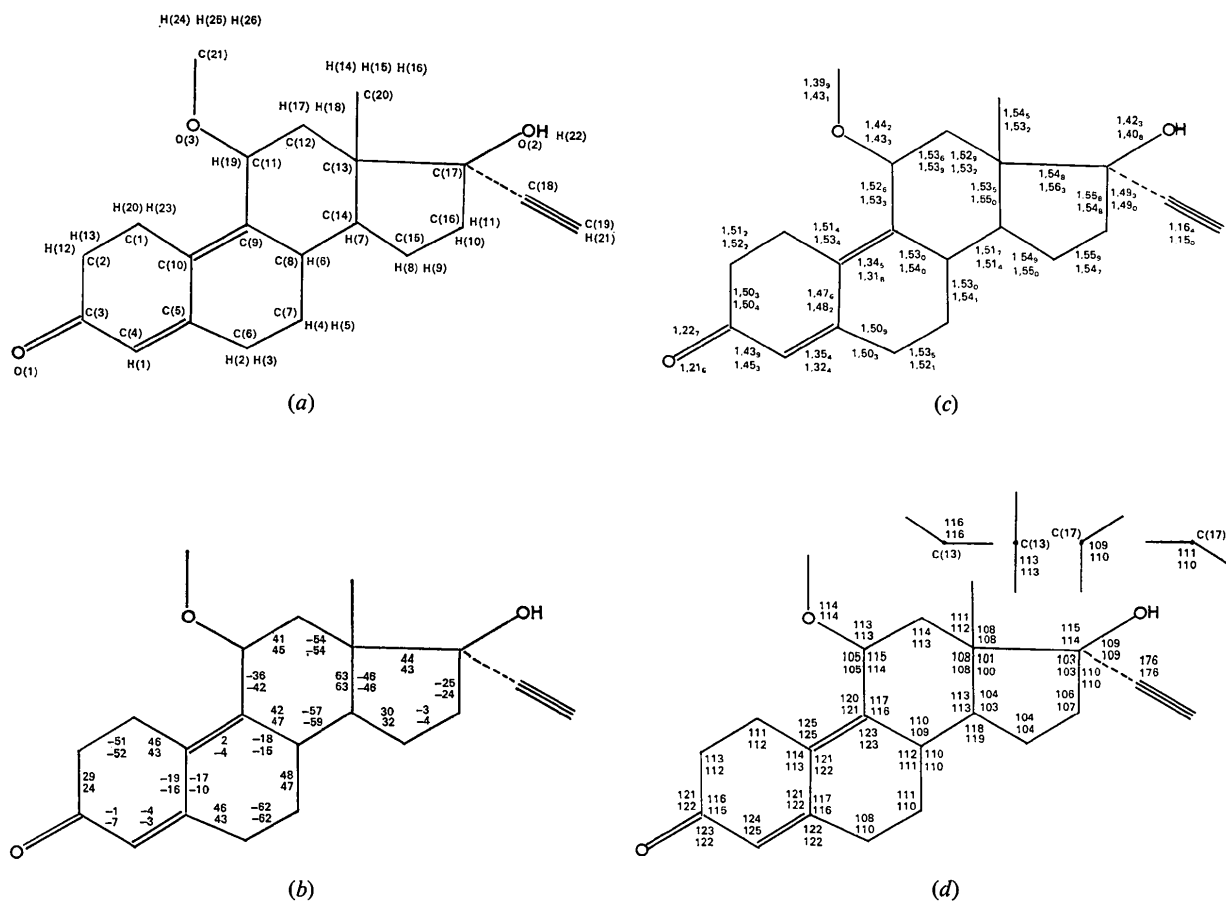


Fig. 3. (a) Numérotation des atomes. (b) Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) pour la molécule *A* (nombre supérieur) et pour la molécule *B* (nombre inférieur). (c) Longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ) (même convention que ci-dessus);  $\bar{\sigma}=0,01 \text{ \AA}$ . (d) Angles de valence ( $^{\circ}$ ) (même convention que ci-dessus);  $\bar{\sigma}=1,30^{\circ}$ .

et d'agitation thermique atomiques s'est effectué normalement. Les 52 atomes d'hydrogène ont été positionnés sur série différence et affinés. La valeur finale de  $R$  est de 0,064 pour les 3345 réflexions mesurées.\*

### Discussion

Les coordonnées et les facteurs de température des atomes sont répertoriés dans le Tableau 1. Les Figs. 1 et 2 montrent la géométrie des molécules ainsi que l'organisation de celles-ci dans la maille. La Fig. 3 donne les longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles dièdres. La Fig. 4 est une projection permettant d'estimer la courbure non négligeable des deux molécules indépendantes. La cohésion cristalline est en partie assurée par une série de liaisons hydrogène:  $O(2A)(x, y, z) \cdots C(19B)(1-x, y-\frac{1}{2}, 1-z)$  3,14 Å;  $O(2A) \cdots H(21B)-C(19B)$  136°;  $O(2A)(x, y, z) \cdots O(1B)(x, y, z)$  2,81 Å;  $O(2A)-H(22A) \cdots O(1B)$  172°;  $O(1A)(x, y, z) \cdots O(19A)(2-x, y-\frac{1}{2}, 2-z)$  3,12 Å;  $O(1A) \cdots H(21A)-C(19A)$  165°;  $O(1A)(x, y, z) \cdots O(2B)(x, y-1, z+1)$  3,00 Å;  $O(1A) \cdots H(22B)-O(2B)$  160°. Les liaisons interatomiques des cycles  $A, B, C$  forment un système partiellement conjugué.

Un prochain article se proposera de faire la synthèse des résultats concernant ces stéroïdes à caractère progestomimétiques. Les auteurs remercient la société Roussel-Uclaf qui leur a confié ce travail. Le composé présenté dans cet article a pour référence RU2417.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30977: 23 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

### Références

- DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1975). *Acta Cryst.* B31, 450-453.  
LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1723-1725.

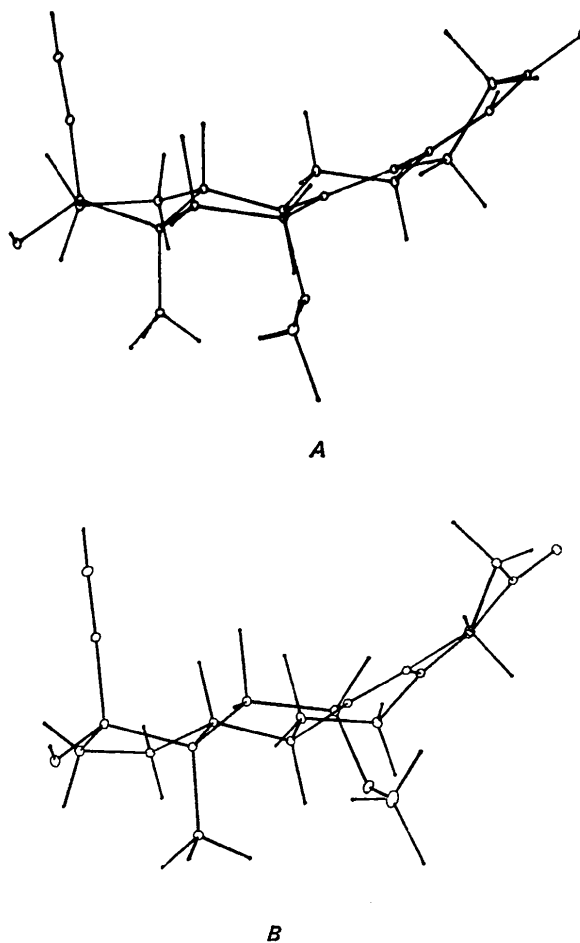


Fig. 4. Vues perspectives des molécules  $A$  et  $B$ .

- LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2751-2753.  
MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2754-2756.  
WHITE, P. S. & WOOLFSON, M. M. (1975). *Acta Cryst.* A31, 53-56.